

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-293648
(43)Date of publication of application : 11.11.1997

(51)Int.Cl. H01G 9/058
C08K 3/00
C08L101/00
H01M 4/02

(21)Application number : 08-107597 (71)Applicant : NEC CORP
DAIDO STEEL CO LTD
(22)Date of filing : 26.04.1996 (72)Inventor : TAKAGI SHINOBU
SHIMIZU TAKASUMI
KODAMA KENJI

(54) MANUFACTURE OF POLARIZED ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To lessen the added amount of water to a granulated powder mixture and to inhibit the generation of warpage of the mixture or the generation of distortion of the mixture subsequent to a heat treatment of the mixture by a method wherein with an extrusion molding performed in a molding process, granulated powder, which is led not only from a mixing process but from a granulating process, is used in the extrusion molding.

SOLUTION: Activated carbon powder is mixed with a thermosetting resin and a solvent and the powder, the resin and the solvent are kneaded with each other. The amount of the solvent to be added at this time is set in 100 parts weight or lighter of solvent to 100 parts weight of the total amount of activated carbon powder and thermosetting resin. After this kneading ends, the mixture is subjected to a drying treatment to remove the solvent and is ground to granulate into powder of a particle diameter of a prescribed size. That is, by grinding the mixture by a ball mill or the like, the granulated powder is granulated into powder of a mean particle diameter of 420 μ m or shorter. Then, for performing an extrusion molding on the granulated powder, a coupler is added to the powder and is mixed with the powder. Then, this granulated powder mixture is mixed with water and is subjected to extrusion molding. After the extrusion molding, the mixture is heat-treated in an atmosphere of inert gas, such as vacuum, Ar gas or N₂ gas, and the thermosetting resin is carbonized to obtain an activated carbon polarized electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than withdrawal
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]
[Date of final disposal for application] 13.09.2004
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

全項目

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
 (12)【公報種別】公開特許公報(A)
 (11)【公開番号】特開平9-293648
 (43)【公開日】平成9年(1997)11月11日
 (54)【発明の名称】分極性電極の製造方法
 (51)【国際特許分類第6版】

H01G 9/058
 C08K 3/00
 C08L101/00 KAA
 H01M 4/02

【FI】

H01G 9/00 301 A
 C08K 3/00
 C08L101/00 KAA
 H01M 4/02 B

【審査請求】未請求

【請求項の数】8

【出願形態】OL

【全頁数】6

(21)【出願番号】特願平8-107597
 (22)【出願日】平成8年(1996)4月26日
 (71)【出願人】

【識別番号】000004237

【氏名又は名称】日本電気株式会社

【住所又は居所】東京都港区芝五丁目7番1号

(71)【出願人】

【識別番号】000003713

【氏名又は名称】大同特殊鋼株式会社

【住所又は居所】愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号

(72)【発明者】

【氏名】高木 忍

【住所又は居所】愛知県丹羽郡大口町大字余野字宮前58番地

(72)【発明者】

【氏名】清水 孝純

【住所又は居所】愛知県一宮市大字高田字北門37

(72)【発明者】

【氏名】小玉 健二

【住所又は居所】愛知県名古屋市南区白水町8至誠寮

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】西澤 利夫

(57)【要約】

【課題】水添加量が少なく、乾燥時間の短い押し出し成形により、成形後や熱処理後の反りや歪み、割れ等の不都合のない、生産性が高く、大容量で、かつ大電流での放電特性を持つことのできる活性炭分極性電極の製造を可能とする。

【解決手段】活性炭粉末と熱硬化性樹脂とを混合し、次いで所定の大きさに造粒し、得られた造

粒粉末から押し出し成形により所定形状の成形体を作製し、非酸化性雰囲気において熱処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】活性炭粉末と熱硬化性樹脂とを混合する混合工程と、その後に所定の大きさに造粒する造粒工程と、造粒粉末から所定形状の成形体を得る成形工程と、成形体を非酸化性雰囲気において熱処理して活性炭電極を得る熱処理工程とを含む分極性電極の製造方法であって、成形工程が押し出し成形で行われることを特徴とする分極性電極の製造方法。

【請求項2】混合工程は、活性炭粉末と熱硬化性樹脂とに溶剤を添加しての混練工程と、その後の乾燥工程を含む請求項1の分極性電極の製造方法。

【請求項3】活性炭粉末は、比表面積が $500\sim3000m^2/g$ の範囲のものとする請求項1または2の分極性電極の製造方法。

【請求項4】活性炭粉末は、平均粒径が $50\mu m$ 以下である請求項1ないし3のいずれかの分極性電極の製造法。

【請求項5】熱硬化性樹脂は、熱処理工程において熱処理した後の残炭率が5重量%以上となるように添加される請求項1ないし4のいずれかの分極性電極の製造法。

【請求項6】溶剤は、水または有機溶剤のうちの少くとも1種である請求項2の分極性電極の製造法。

【請求項7】造粒工程では、平均粒径 $420\mu m$ 以下に造粒する請求項1ないし6のいずれかの分極性電極の製造法。

【請求項8】請求項1ないし7のいずれかの方法により製造された活性炭分極性電極を配備したことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、分極性電極の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、電池電極や電気二重層コンデンサ等に有用な、活性炭分極性電極の新しい製造方法と、これを用いた電気二重層コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、電池、エレクトロルミネッセンスディスプレイや電気二重層コンデンサに用いる活性炭からの分極性電極が注目されている。たとえば、活性炭の粉末あるいはその纖維とフェノール樹脂との混合物を加熱して分極性電極を製造し、このものを電気二重層コンデンサに用いることが提案されてもいる(特開昭63-226019号公報)。

【0003】この電気二重層コンデンサはメモリバックアップ用部品として広く用いられているもので、電極を構成する導電体と電解質溶液との界面にそれぞれ符号の異なる一対の電荷層(電気二重層)が生じることを利用したものであり、充放電に伴う寿命劣化が生じ得ないという特徴を有している。そのため、たとえば、電池または商用交流電源を直流に変換した電源と並列に電気二重層コンデンサを接続し、電源の瞬断時に電気二重層コンデンサに蓄積された電荷により種々の部品のバックアップをするという形で使用されている。

【0004】このような電気二重層コンデンサの電極としては、上記の通り、活性炭粉末や活性炭纖維等が用いられていた。その理由は、電気二重層コンデンサの静電容量は電気二重層に蓄えられる電荷量により決定されることから、電極の表面積が大きいほど大きな静電容量を得ることができるために、高い導電性と比表面積とを有する活性炭が電極材料として適していることにあった。ただ、活性炭は一般に粉末あるいは纖維状であるため、電極として用いる場合には、例えば金属ケース等に収納して加圧することにより粉末あるいは纖維間の電気的接触を確保していた。したがって、大きな静電容量を得るためにには、活性炭量を多くして表面積を大きくすると共にその活性炭の電気的接触を一層確実にするために加圧力を高くすることが必要となって金属ケースが極めて大きくなるため、実用的な大きさの電気二重層コンデンサとしてはせいぜい数F程度の静電容量しか得られないという問題があった。

【0005】このような問題を解決するために、上記の通り、活性炭粉末や纖維を樹脂と混合し、所

定形状に加圧成形した後に加熱処理して樹脂成分を炭化し分極性電極とする等の改善が試みられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、活性炭の接触を増大させるために活性炭の粉末や繊維と樹脂とを混合するとの手段は分極性電極の実用化への展望を拓くものであったが、混合物の成形とその後の熱処理の工程については、その後の検討にもかかわらず依然として改善すべき点が残されていた。

【0007】すなわち、加圧成形の場合には導電率の増大は加圧力に依存し、必ずしも適切なものとならず、また、おのずとその形状および大きさ、そして生産性等の点に制約があった。一方、より簡便な成形法として押し出し成形法の採用が考慮されるが押し出し成形の場合には、流動性を増すために水分の添加量が多くなり、保形性が悪く、乾燥時間が長くかかることや、成形時の、あるいは熱処理後の反り、歪みが発生しやすいという欠点があった。

【0008】そこで、この発明は、従来技術の欠点を解消し、簡便な手段で、生産性に優れ、形状の拡大が容易であるという押し出し成形法の特徴を生かし、しかも、押し出し時に水分添加量が少なく、乾燥時間も短く、かつ、成形時あるいは乾燥後の反り、歪み等が発生しにくい改善された分極性電極の製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するものとして、活性炭粉末と熱硬化性樹脂とを混合する混合工程と、所定の大きさに造粒する造粒工程と、造粒粉末から所定形状の成形体を得る成形工程と、成形体を非酸化性雰囲気において熱処理して活性炭電極を得る熱処理工程とを含む分極性電極の製造方法であって、成形工程が押し出し成形で行われることを特徴とする分極性電極の製造方法を提供する。

【0010】そしてまた、この発明は、上記方法において、混合工程は、活性炭粉末と熱硬化性樹脂とに溶剤を添加しての混練工程と、その後の乾燥工程を含む方法や、上記方法により製造された活性炭分極性電極を用いたことを特徴とする電気二重層コンデンサをも提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】この発明は、上記の通り、押し出し成形を行うことと、この押し出し成形には、混合工程だけでなく、造粒工程から導かれる造粒粉末を用いることを特徴としている。この発明の製造方法についてさらに詳しくその実施の形態について説明すると、まず、原料とされる活性炭粉末については、ヤシガラ系、ピッチ系等のものが用いられる。そして、この説明の活性炭粉末は、その比表面積が $500\sim3000\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のもの、さらには $1000\sim2500\text{m}^2/\text{g}$ のものとするのが好ましい。

【0012】そして、その平均粒径は、 $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $1\sim30\mu\text{m}$ とする。熱硬化性樹脂としては、水不溶性の各種の熱硬化性樹脂が使用され、たとえばフェノール系樹脂、エーテル系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、尿素系樹脂等がそれらの例として示される。なかでもフェノール系樹脂、特にレゾール系樹脂が好ましいものとして例示される。

【0013】これらの熱硬化性樹脂は、活性炭粉末に対して、重量比で $30\sim90$ (活性炭)/ $70\sim10$ (熱硬化性樹脂)の割合、より好ましくは、 $40/60\sim80/20$ で配合する。そして熱硬化性樹脂は、熱処理工程において熱処理した後の残炭率が5重量%以上、さらには15%以上となるように添加するのが好ましい。活性炭粉末と熱硬化性樹脂との混合には、溶剤を添加するのが有効である。この場合には、溶剤を加えて混練し、その後乾燥処理して溶剤を除去することになる。

【0014】溶剤としては、水または有機溶剤の少くとも1種が用いられる。有機溶剤としては、たとえばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、エタノール、プロパンノール等のアルコール類、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチルアセテート等のエステル類、ベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素の1種または2種のものが用いられる。

【0015】図1は、この溶剤を用いるこの発明における分極性電極の製造工程を例示したものであるが、活性炭粉末は熱硬化性樹脂並びに溶剤と混合されて混練される。この時の溶剤の添加量は、活性炭粉末と熱硬化性樹脂との合計量100重量部に対して、100重量部以下、より好ましくは $20\sim50$ 重量部の割合とする。この混練の終了後、乾燥処理して溶剤を除去する。この乾燥では、熱硬化性樹脂の硬化が進むことになる。この乾燥処理は、通常は、 $50\sim200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは 100°C 以下で熱硬化性樹脂が硬化あるいは変質しない温度で行うことが重要であり、この場合、真空乾燥も可能である。乾燥処理後は、粉碎して、所定の大きさの粉末に造粒する。ボールミル等による粉碎により、造粒粉末は、その大きさが造粒工程では、平均粒径 $420\mu\text{m}$ 以下(約40

メッシュアンダー)に造粒する。より好ましくは、その平均粒径は、50~150μmとする。

【0016】造粒粉末には、押し出し成形を行うために結合剤を添加混合することが有効である。この結合剤としては、たとえばメチルセルロース類、ポリオレフィン類、ポリビニルアルコール類、アクリル類、ポリエチレン類等が例示される。これら結合剤は、押し出し時のグリーンシートの厚みを均一にし、また保形性を確保するために添加され、造粒粉末100重量部に対して、10~100重量部程度、より好ましくは25~67重量部程度の添加が考慮される。

【0017】得られた押し出し用造粒粉末混合物は、成形工程として押し出し成形される。この場合、押し出し用造粒粉末混合物は、水と混合されて押し出し成形される。そして、この発明においては、従来の混合工程だけによる混合粉末を用いる場合に比べて、造粒粉末を用いることにより、より少ない水分の添加量でよく、このため乾燥時間を短くし、成形時、あるいは熱処理後の反りや、歪み、割れの発生を少なくすることができ、充分な強度が確保できるという、優れた作用が得られる。

【0018】押し出し成形のための水添加量は、この発明の場合には、造粒粉末と結合剤の合計量100重量部に対して、30~100重量%程度の割合とすることができます、従来の混合粉末の場合には100重量部以上の割合の水の添加が必要であり、これに比べるとかなり少ない水添加量でよい。押し出し成形は、この発明においては好ましくは真空またはAr(アルゴン)、N₂(窒素)等の不活性ガス雰囲気下に行うこととする。押し出し速度、押し出し形状等は、造粒粉末の組成や、成形品の用途、次の熱処理条件等を考慮して決めることができる。

【0019】押し出し成形の終了後は、真空またはAr(アルゴン)、N₂(窒素)等の不活性ガス雰囲気等の非酸化性雰囲気条件下において熱処理し、熱硬化性樹脂を炭化して所定の活性炭分極性電極を得る。熱処理に先立って(真空)乾燥処理あるいは脱バインダー処理の工程を設けてもよい。たとえば、この場合には、100°C前後での0.5~3時間程度の(真空)乾燥処理あるいは400°C前後での0.5~3時間程度の脱バインダー処理後、850~1050°C程度の温度において熱処理することができる。

【0020】熱処理は、たとえば1~10°C/minで所定温度まで昇温し、次いで10時間以内程度保持することが考慮される。なお、乾燥工程と脱バインダー処理あるいは熱処理による焼結工程との間には、所定の平面大きさに切断、分割するためのパンチング工程やカッティング工程が配置されてもよく、あるいは焼結工程後に所定の寸法を得るために加工または研磨されてもよい。

【0021】以上の通りの方法により製造されるこの発明の分極性電極は、電池電極や電気二重層コンデンサに有用なものであって、大容量の分極性電極となる。電気二重層コンデンサへの応用については、たとえば図2に例示した構成として説明することができる。すなわち、電気二重層コンデンサは、図2に例示したように、上記の方法によって製造した2枚の活性炭分極性電極(1)をガラス繊維不織布等のセパレータ(2)を介して対向配置し、その電極(1)の各々の外側に導電性ゴム等の集電体(3)、端子板(4)そして固定板を設ける。両端部には、熱可塑性樹脂等のガスケット(5)および支持体(6)を設け、ボルトおよびナット(7)によって組立て固定している。

【0022】このような構造としてこの発明の押し出し成形による活性炭分極性電極は大容量であり、かつ大電流の放電特性を実現することになる。以下、この発明の実施例を示し、さらに具体的に説明する。

【0023】

【実施例】

実施例1~5表1の通り、各種の比表面積を有する平均粒径20μmのヤシガラ系活性炭を、重量比40/60~90/10の割合でレゾール系フェノール樹脂と、この両成分100重量部に対して、重量比で30重量部のアセトンとを混合して混練した。

【0024】この混練物を真空中約60°Cの温度において乾燥処理し、アセトンを除去して硬化させた。この硬化物を、ボールミルで粉碎処理し、平均粒径100μmの造粒粉末にした。次いで、得られた造粒粉末には、その100重量部に対して43重量部の割合でメチルセルロース結合剤を混合し、さらに押し出し用として、その総量100重量部に対して、26~59重量部の水を添加混合した後、混練機を用いて粘土状態になるまで混練した。

【0025】以上の通りにして得られた押し出し用造粒粉末混練物を用いて、真空押し出し成形機により幅100mm×厚み1mmで連続的に押し出し成形した。このものを、約105°Cにおいて2時間乾燥し、パンチングマシンにより50mm×70mmの大きさに分割し、このものを、約900°Cにおいて2時間熱処理した。

【0026】得られた活性炭分極性電極について、電気二重層コンデンサの容量およびESR特性を

評価した。すなわち、まず、静電容量(表1において「容量」と表示)は、得られた活性炭分極性電極を用いて前記図2の構造の電気二重層コンデンサを作製し、たとえば0.9Vで30分定電圧充電後、0.45Vになるまで1Aで定電流放電し、下記式(但し、静電容量をC(F)、放電電流をi(A)、電圧降下を Δt (sec)、電圧降下を ΔV (V)とする)より算出した。また、ESRは1KHzにおけるインピーダンスを測定した。

$C = (i \times \Delta t) / \Delta V$ その結果を、押し出し成形性、並びに熱処理焼結後の不良品率(サイズ外れ、反り、割れ、歪み、強度不足のいずれか一つでも認められるものを不良品とした)の評価結果とともに表1に示した。

【0027】次の比較例との対比からも明らかなように、上記実施例の場合には、少ない水添加量で良好な押し出し成形性が実現され、焼結後の不良品率が低く、しかも電極としてのコンデンサ特性も良好であることが確認された。

比較例1～4上記実施例と同様に造粒粉末を用い、かつ、活性炭粉末に対しての熱硬化性樹脂の割合を極めて少なくした場合(比較例1)、そして、造粒粉末とせずに、活性炭粉末と熱硬化性樹脂との混合粉末を用いた場合(比較例2～4)についても実施例と同様に押し出し成形を試みた。

【0028】比較例1の造粒粉末を用い、かつ熱硬化性樹脂の割合を極めて少くした場合には、表1に示したように残存率が3%と低すぎるために、焼結後の電極強度が不足し、ボロボロの状態であった。比較例2の混合粉末を用いた場合には、水添加量が89部でも少ないため、押し出し成形性が悪く、焼結後の反り、割れ、歪みが大きい。比較例3の水添加量が133部では押し出し成形は可能であるものの、水添加量の最適範囲が狭く、また、実施例よりも水添加量は多く、このため、成形体中の水分のバラツキが大きく、これが焼結後の反り、歪みを生じさせ、不良率が大きくなっている。

【0029】さらに、水添加量が203部の混合粉末を用いた場合には、水添加量が多すぎるために、押し出し成形性が悪く、焼結後の反り、割れ、歪みが大きいことが確認された。

【0030】

【表1】

実施例 No.	活性炭の 比表面積 m ² /g	重量比 (注)	配合状態	水添加量 部	残炭率 (wt%)	押し 出し 成形性	焼結後の 不良品率 %	コンデンサ特性	
								容量 F	ESR mΩ
実施例1	1000	70/30	造粒	37	20	○	0	158	21.3
実施例2	1500	70/30	造粒	59	20	○	3	207	20.6
実施例3	2000	70/30	造粒	59	20	○	8	221	23.5
実施例4	1500	80/20	造粒	59	13	○	5	230	21.4
実施例5	1500	50/50	造粒	59	34	○	9	202	20.3
実施例6	500	90/10	造粒	26	7	○	0	108	19.2
実施例7	2500	50/50	造粒	59	33	○	8	235	21.3
実施例8	3000	40/60	造粒	59	39	○	9	202	23.8
比較例1	1500	95/5	造粒	59	3	○	100	-	-
比較例2	1500	70/30	混合	89	20	×	100	-	-
比較例3	1500	70/30	混合	133	20	○	46	198	22.8
比較例4	1500	70/30	混合	203	20	×	100	-	-

(注) 重量比：活性炭／熱硬化性フェノール樹脂

残炭率：活性炭電極中に残留する炭化したフェノール樹脂分の炭素量を
電極に対する重量比で表したもの

【0031】

【発明の効果】以上詳しく述べた通り、この発明により、より少ない水添加量での押し出し成形が可能とされ、短い乾燥時間で、成形時や、熱処理後の反りや歪みの発生を抑えた、大容量の分極性電極の製造が可能とされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の製造方法の工程を例示したブロック図である。

【図2】この発明の製造方法により得られる分極性電極を用いた電気二重層コンデンサの構成を例示した断面図である。

【符号の説明】

1 活性炭分極性電極

2 セパレータ

3 集電体

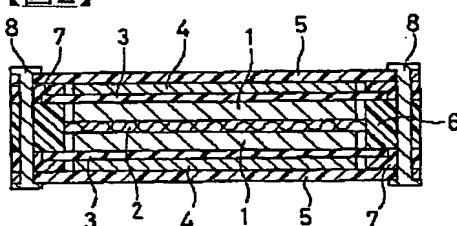
4 端子板

5 固定板

6 ガスケット

7 支持体

8 ボルトナット

【図2】**【図1】**

